

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-240723

(43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.Cl.

C08L 63/00  
C08J 5/24  
C08K 5/3495  
H05K 3/46

(21)Application number : 2000-014056

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.01.2000

(72)Inventor : TOMIOKA KENICHI  
MIZUNO YASUYUKI  
FUJIMOTO DAISUKE  
TAKANO MARE

(30)Priority

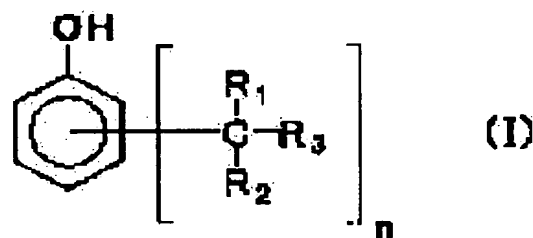
Priority number : 11363597    Priority date : 22.12.1999    Priority country : JP

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND PREPREG, METAL-CLAD LAMINATE, AND PRINTED WIRING BOARD USING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thermosetting resin composition capable of giving a cured product endowed with excellent dielectric properties and low water absorptivity without detriment to properties such as heat resistance and adhesiveness.

**SOLUTION:** This composition is prepared by mixing an epoxy resin with a phenol-modified cyanate ester oligomer composition obtained by mixing (A) a cyanate compound having at least two cyanato groups in the molecule with (B) a phenol compound represented by general formula (I) in such amounts that the equivalent ratio (hydroxyl groups/cyanato group) is in the range of 0.01/1 to 0.3/1 wherein the hydroxyl groups are the phenolic hydroxyl groups of the phenolic compound and the cyanato groups are those of the cyanate compound, wherein R1 and R2 are each independently hydrogen or methyl; R3 is a phenyl which may be substituted, hydrogen, or a 1-5C alkyl; and n is an integer of 1-3.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240723

(P2001-240723A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C 4 F 0 7 2
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/3495		C 0 8 K 5/3495	5 E 3 4 6
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	T

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-14056(P2000-14056)  
 (22) 出願日 平成12年1月19日 (2000.1.19)  
 (31) 優先権主張番号 特願平11-363597  
 (32) 優先日 平成11年12月22日 (1999.12.22)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004455  
 日立化成工業株式会社  
 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
 (72) 発明者 富岡 健一  
 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
 工業株式会社総合研究所内  
 (72) 発明者 水野 康之  
 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
 工業株式会社総合研究所内  
 (74) 代理人 100071559  
 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

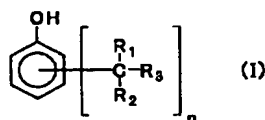
(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物並びにそれを用いたプリプレグ、金属張積層板及び印刷配線板

## (57) 【要約】

【課題】 耐熱性、接着性等の特性を損なうことなく、優れた誘電特性と低い吸水率を有する熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート化合物と (B) 一般式 (I) で表されるフェノール化合物を、分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート化合物のシアナト基と一般式 (I) で表されるフェノール化合物のフェノール性水酸基との当量比 (水酸基/シアナト基比) が 0.01/1 ~ 0.3/1 の範囲になるように配合し、反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物にエポキシ樹脂を混合してなる熱硬化性樹脂組成物。

【化1】



(一般式中、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}_3$  は置換基を有していてもよいフェニル基、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示し、 $n$  は 1 ~ 3 の整数を表す)

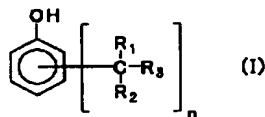
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート化合物と(B)一般式(I)で表されるフェノール化合物を、分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート化合物のシアナト基と一般式

(I)で表されるフェノール化合物のフェノール性水酸基との当量比(水酸基/シアナト基比)が0.01/1~0.3/1の範囲になるように配合し、反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物にエポキシ樹脂を混合してなる熱硬化性樹脂組成物。

【化1】



(一般式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、R<sub>3</sub>は置換基を有していてもよいフェニル基、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を示し、nは1~3の整数を表す)

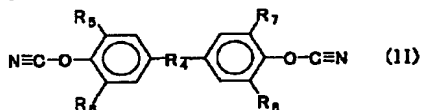
【請求項2】 一般式(I)で表されるフェノール化合物を、そのフェノール化合物のフェノール性水酸基と原料として使用した分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート化合物のシアナト基との配合当量比(水酸基/シアナト基比)が0/1~0.29/1の範囲で含有する請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 フェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物が、分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート化合物の転化率が10~70%となるように反応させたものである請求項1又は2に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 フェノール変性シアネートエステルオリゴマー(シアネート化合物の単量体を含まない)の数平均分子量が380~2500である請求項1~3のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 (A) 分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート化合物が一般式(II)で表される化合物である請求項1~4のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

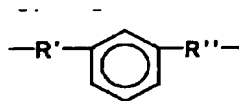
【化2】



2

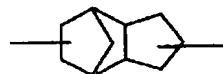
(一般式中、R<sub>4</sub>はハロゲンで置換されていてもよい炭素数1~3のアルキレン基、

【化3】



(ここで、R'及びR''は、それぞれ独立にハロゲンで置換されていてもよい炭素数1~3のアルキレン基を示す)又は

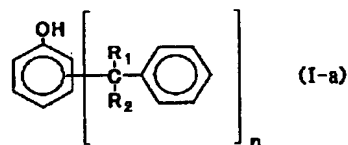
【化4】



を表し、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を示す)

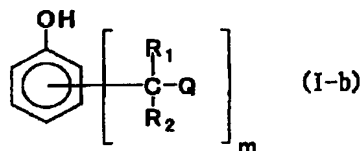
【請求項6】 一般式(I)で表されるフェノール化合物が、下記一般式(I-a)又は一般式(I-b)で表される化合物である請求項1~5のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化5】



(一般式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びnは一般式(I)に同じ)

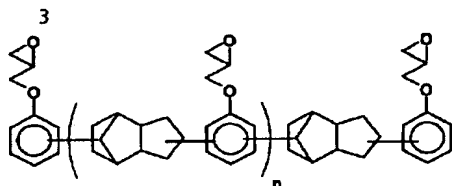
【化6】



(一般式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は一般式(I)に同じ、Qは水素原子又は炭素数1~5のアルキルを示し、mは1~2の整数を表す)

【請求項7】 エポキシ樹脂が一般式(III)で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂を必須成分とする請求項1~6のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化7】



(III)

(一般式中nは0又は整数を表す)

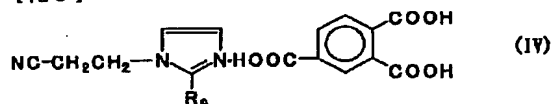
【請求項8】 分子中に2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂が一般式(III)で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエンフェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂と臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂を必須成分とする請求項1～7のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項9】 更に、硬化促進剤として鉄、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガン、スズの有機金属塩及び有機金属錯体とイミダゾール類化合物を含有する請求項1～8のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項10】 原料となる分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート化合物100重量部に対して、エポキシ樹脂を50～300重量部及び硬化促進剤を0.1～5重量部含む請求項9記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項11】 硬化促進剤が、下記一般式(IV)で表されるイミダゾール類化合物である請求項9又は10記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化8】



(一般式中、R<sub>9</sub>は炭素数1～11のアルキル基又はフェニル基を表す)

【請求項12】 更に、酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤または硫黄有機化合物系酸化防止剤の中から選ばれる1種以上を含有する請求項1～11のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項13】 原料となる分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート化合物100重量部に対して、エポキシ樹脂を50～300重量部及び酸化防止剤を0.1～20重量部含む請求項12記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項14】 請求項1～13のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を、基材に含浸、乾燥して得られるブリブレッグ。

【請求項15】 請求項14に記載のブリブレッグ又はそれ複数枚重ねた積層体の両面又は片面に金属箔を積層し、加熱加圧して得られる金属張積層板。

【請求項16】 請求項15に記載の金属張積層板に対して回路加工を施してなる印刷配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が高く、誘電特性、耐湿耐熱性、絶縁信頼性、耐燃性に優れた熱硬化性樹脂組成物並びにそれを用いたブリブレッグ、金属張積層板及び印刷配線板に属する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピュータと通信機器が一体化した高度情報化社会が進展している。コンピュータはダウンサイジングにより小型システムにも従来の大型機並の処理能力が要求されている。また、急速に普及している携帯電話、パーソナルコンピュータ等に代表される情報端末機器は、小型化、軽量化、高性能化が進められている。これらに搭載される印刷配線板は高密度化及び薄型化が進められており、耐熱性及び絶縁信頼性が高ことが要求されている。さらに、信号の高速化や高周波数化に対応するため、比誘電率及び誘電正接の低い材料が求められている。このような要求に対応するため、エポキシ樹脂組成物を用いた印刷配線板は耐熱性向上の手法として多官能エポキシ樹脂をジシアジアミドで硬化させる方法や、多官能フェノール樹脂で硬化させる方法等が行われている。

【0003】また、耐熱性に優れたエポキシ樹脂印刷配線板の誘電特性を改善することを目的として以下に示す提案がなされている。例えば、エポキシ樹脂を特開昭60-135425号公報に示されているポリ4-メチル-1-ペンテン、特開昭61-126162号公報に示されているフェノール類付加ブタジエン重合体、特開昭62-187736号公報に示されている末端カルボキシ基変性ポリブタジエン、特開平4-13717号公報に示されているプロパルギルエーテル化芳香族炭化水素などと反応させる方法がある。また、特開昭57-83090号公報に示されているように樹脂層に中空粒子を混在させる、特開平2-203594号公報に示されているフッ素樹脂粉末を配合する、特開平3-84040号公報に示されている基材に芳香族ポリアミド繊維を用いる、特開平4-24986号公報に示されているようにガラス布基材フッ素樹脂ブリブレッグとガラス布基材エポキシ樹脂ブリブレッグを重ねて用いる方法等がある。

【0004】一方、エポキシ樹脂系の材料以外で高い耐熱性と低い誘電特性を兼ね備える樹脂材料としてシアネートエステル樹脂やBT樹脂(ビスマレイミド-トリアジン樹脂)等の樹脂材料も提案されている。しかし、これらは吸水率が高く、接着性、吸湿時の耐熱性に劣るという欠点があった。

【0005】そこで、シアネートエステル樹脂やBT（ビスマレイミドトリアジン）樹脂の上記欠点を改良するため、特開昭63-54419号公報に示されているフェノールノボラックのグリシジルエーテル化物、特開平3-84040号公報に示されているビスフェノールAのグリシジルエーテル化物等のエポキシ樹脂、特開平2-286723号公報に示されている臭素化フェノールノボラックのグリシジルエーテル化物等のエポキシ樹脂を併用させる方法等がある。

【0006】しかしながら、ジシアンジアミド硬化系は吸湿性が高くなる欠点があり、半導体パッケージ用途での高い絶縁信頼性を満足することは困難となっている。特に絶縁材料上または絶縁材料内に配線や回路パターンあるいは電極などを構成する金属が、高湿環境下、電位差の作用によって絶縁材料上または絶縁材料内を移行する金属マイグレーション（電食）の発生は非常に大きな問題となってきている。また、多官能フェノール硬化系は樹脂硬化物が剛直となり、スルーホールのドリル加工時などに微少なクラックが発生しやすく、この微少クラックから金属マイグレーションが発生することが懸念されており、高い絶縁信頼性を満足できない。

【0007】さらに、特開昭60-135425号公報、特開昭61-126162号公報及び特開昭62-187736号公報に示されているようなポリ-4-メチル-1-ペンテン、フェノール類付加ブタジエン重合体、末端カルボキシ基変性ポリブタジエン等の炭化水素系重合体とエポキシ樹脂を反応させる方法は、誘電率は低くなるもののエポキシ樹脂本来の耐熱性を損なうという問題点があった。また、特開平4-13717号公報に示されているプロパルギルエーテル化芳香族炭化水素等と反応させる方法は、耐熱性は高いものの特殊な樹脂を使うためコストが非常に高くなるという問題点があった。

【0008】また、特開昭57-83090号公報や特開平2-203594号公報に示されているような樹脂層に中空粒子を混在させる方法やフッ素樹脂粉末を配合する方法、特開平3-84040号公報や特開平4-24986号公報に示されているような基材に芳香族ポリアミド繊維を用いる方法や、ガラス布基材フッ素樹脂ブリブレッグを重ねて用いる方法では、積層板としての誘電率は低くなるものの従来のガラス布基材エポキシ樹脂積層板と比べ機械特性が低下するという問題点があった。

【0009】また、特開平3-84040号公報に示されているようなエポキシ樹脂をシアネートエステル樹脂に配合する方法では接着性は改善されるものの、吸水率の低減や吸湿時の耐熱性の改善には大きな効果が見られない。特開昭63-54419号公報に示されているようなエポキシ樹脂を併用させる方法では、Tgの低下をある程度抑えたり、吸湿時の耐熱性及び金属との接着性は改善できるものの、吸水率が高くなるという欠点があ

り、また加工性の改善には大きな効果が見られない。また、特開平2-286723号公報に示されている臭素化フェノールノボラックのグリシジルエーテル化物では、加工性、吸湿時の耐熱性の改善や耐燃性は付加できるものの吸水性が悪化するという問題を残している。

【0010】

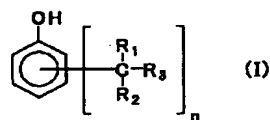
【発明が解決しようとする課題】本発明は耐熱性、接着性等の特性を損なうことなく、優れた誘電特性と低い吸水率を有する熱硬化性樹脂組成物及びこれを用いたブリブレッグ、金属張積層板、印刷配線板を提供することを目的とした。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、次のものに関する。

1. (A) 分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート化合物と(B)一般式(I)で表されるフェノール化合物を、分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート化合物のシアナト基と一般式(I)で表されるフェノール化合物のフェノール性水酸基との当量比(水酸基/シアナト基比)が0.01/1~0.3/1の範囲になるように配合し、反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物にエポキシ樹脂を混合してなる熱硬化性樹脂組成物。

【化9】



30 (一般式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、R<sub>3</sub>は置換基を有していてもよいフェニル基、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を示し、nは1~3の整数を表す)

2. 一般式(I)で表されるフェノール化合物を、そのフェノール化合物のフェノール性水酸基と原料として使用した分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート化合物のシアナト基との配合当量比(水酸基/シアナト基比)が0/1~0.29/1の範囲で含有する項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

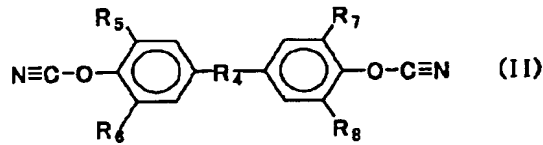
40 3. フェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物が、分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート化合物の転化率が10~70%となるように反応させたものである項1又は2に記載の熱硬化性樹脂組成物。

4. フェノール変性シアネートエステルオリゴマー(シアネート化合物の単量体を含まない)の数平均分子量が380~2500である項1~3のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

50 5. (A) 分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート化合物が一般式(II)で表される化合物で

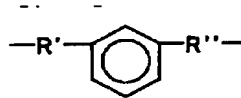
ある項1～4のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化10】



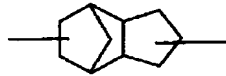
(一般式中、 $\text{R}_4$ はハロゲンで置換されていてもよい炭素数1～3のアルキレン基、

【化11】



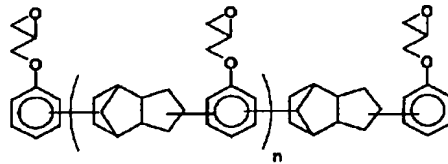
(ここで、 $\text{R}'$ 及び $\text{R}''$ は、それぞれ独立にハロゲンで置換されていてもよい炭素数1～3のアルキレン基を示す)又は

【化12】



を表し、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 及び $\text{R}_8$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキレン基を示す)

6. 一般式(I)で表されるフェノール化合物が、下記一般式(I-a)又は一般式(I-b)で表される化合物である項1～5のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物\*



(III)

(一般式中 $n$ は0又は整数を表す)

8. 分子中に2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂が一般式(III)で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂と臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂を必須成分とする項1～7のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

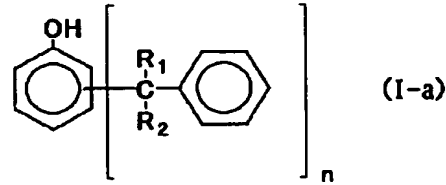
9. 更に、硬化促進剤として鉄、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガン、スズの有機金属塩及び有機金属錯体とイミダゾール類化合物を含有する項1～8のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

10. 原料となる分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート化合物100重量部に対して、エポキシ樹脂を50～300重量部及び硬化促進剤を0.1～5重量部含む項9記載の熱硬化性樹脂組成物。

11. 硬化促進剤が、下記一般式(IV)で表されるイミダゾール類化合物である項9又は10記載の熱硬化性樹脂組成物。

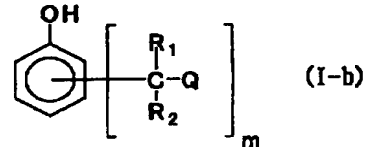
\* 成物。

【化13】



(一般式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及び $n$ は一般式(I)と同じ)

10 【化14】

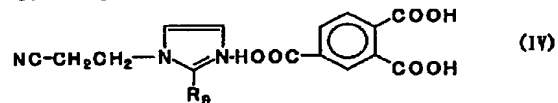


(一般式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は一般式(I)と同じ、 $\text{Q}$ は水素原子又は炭素数1～5のアルキルを示し、 $m$ は1～2の整数を表す)

20 7. エポキシ樹脂が一般式(III)で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂を必須成分とする項1～6のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化15】

【化16】



(一般式中、 $\text{R}_6$ は炭素数1～11のアルキル基又はフェニル基を表す)

12. 更に、酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤または硫黄有機化合物系酸化防止剤の中から選ばれる1種以上を含有する項1～11のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

13. 原料となる分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート化合物100重量部に対して、エポキシ樹脂を50～300重量部及び酸化防止剤を0.1～20重量部含む項12記載の熱硬化性樹脂組成物。

14. 項1～13のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を、基材に含浸、乾燥して得られるブリブレッグ。

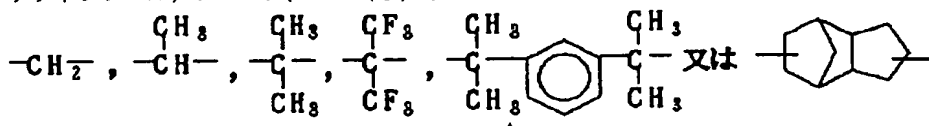
50 15. 項14に記載のブリブレッグ又はそれ複数枚重ね

た積層体の両面又は片面に金属箔を積層し、加熱加圧して得られる金属張積層板。

16. 請求項15に記載の金属張積層板に対して回路加工を施してなる印刷配線板。

【0012】

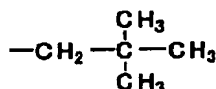
【発明の実施の形態】本発明の熱硬化性樹脂組成物に用いる分子中に2個以上のシアネート基を含有するシアネート化合物(以下、「シアネート化合物(A)」という)は特に限定されるものではないが一般式(11)で表されるシアネート化合物があり、具体例としては2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(3, 5-



がある。また、前記一般式(11)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>がそれぞれアルキル基であるときの具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基がある。

【0014】本発明における一般式(1)で表されるフェノール化合物(以下、「フェノール化合物(B)」という)のうち、一般式(1-a)で表されるフェノール化合物の具体例は、p-(α-キミル)フェノール、モノ(又はトリ)(α-メチルベンジル)フェノールが挙げられ、一般式(1-b)で表されるフェノール化合物の具体例は、p-tert-ブチルフェノール、2, 4(又は2, 6)ジ-tert-ブチルフェノール、p-tert-アミノフェノール及びp-tert-オクチルフェノールが挙げられる。また、これらフェノール化合物は単独で使用しても又は2種類以上を併用してもよい。一般式(1)におけるR<sub>1</sub>が置換基を有するフェニル基の場合の置換基としては、メチル基、エチル基又はプロピル基である炭素数1~3のアルキル基、臭素等のハロゲン原子などがある。一般式(1-b)におけるQがアルキル基であるときの具体例としては、メチル基、エチル基又は

【化18】



がある。

【0015】フェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物の製造に使用されるシアネート化合物(A)とフェノール化合物(B)の配合量は、シアネート化合物(A)のシアネート基1当量に対してフェノール化合物(B)のフェノール性水酸基比(水酸基/シアネート基当量比)が0.01/1~0.3/1の範囲で反応させることが好ましい。水酸基/シアネート基比が0.01/1未満では十分な誘電特性が得られず、また0.3/1を

\*-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、α, α'-ビス(4-シアナトフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン、フェノール付加ジシクロペンタジエン重合体のシアネートエステル化合物などが挙げられ、これらは1種類又は2種類以上を混合して用いても良い。

【0013】前記一般式(11)において、R<sub>4</sub>の好ましい具体例としては、

【化17】

超えると誘電特性の悪化や吸湿時の耐熱性の悪化及び、ワニス作製時にワニスの粘度が増化する傾向があり好ましくない。

20 【0016】更に、誘電特性や吸湿時の耐熱性を向上させるために、シアネート化合物(A)とフェノール化合物(B)を反応させてフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物とした後、フェノール化合物(B)を、原料としたシアネート化合物(A)のシアネート基1当量に対して、そのフェノール性水酸基が0~0.29当量の範囲で追加配合することができる。追加配合するフェノール化合物(B)が多すぎると誘電特性の劣化及び吸湿時の耐熱性が悪化する傾向がある。特に好ましくは、シアネート化合物(A)とフェノール化合物(B)を反応させるときには、両者をシアネート化合物(A)のシアネート基1当量に対して、フェノール化合物(B)のフェノール性水酸基が0.005~0.03当量の範囲になうように使用し、反応終了後に原料としたシアネート化合物(A)のシアネート基1当量に対して、フェノール性水酸基が0.03~0.1当量になるようにフェノール化樟脳(B)を追加配合することが好ましい。また、フェノール変性シアネートエステルオリゴマー作製時に反応させるフェノール化合物と、フェノール変性シアネートエステルオリゴマー作製後に配合するフェノール化合物は同じであっても異なってもよい。フェノール化合物(B)を追加配合する場合、原料としたシアネート化合物(A)のシアネート基1当量に対して、原料としたフェノール化合物(B)と追加配合したフェノール化合物(B)の全部の水酸基当量が0.03~0.3になるように配合される。

【0017】本発明で用いられるシアネート化合物(A)とフェノール化合物(B)を反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物は、シアネート化合物(A)が単独でトリアジン環を形成する環化反応をすることにより得られるシアネートエ



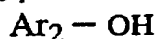
11

ステルオリゴマー（主にシアネート化合物の3量体、5量体、7量体、9量体及び11量体を含む。3量体の例を下記式（A-3）として示す）、あたかもシアネート化合物（A）とフェノール化合物（B）によりトリアジン環を形成する環化反応をしたように反応することにより得られるシアネートエステルオリゴマー（3量体の例を下記式（A-4）及び（A-5）に示す）及びシアネート化合物（A）のシアナト基にフェノール化合物（B）のフェノール性水酸基が付加したイミドカーボネート化変性オリゴマー（化学式を書き（A-6）として\*10



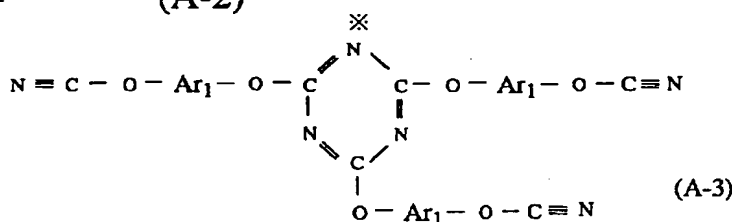
(A-1)

【化20】

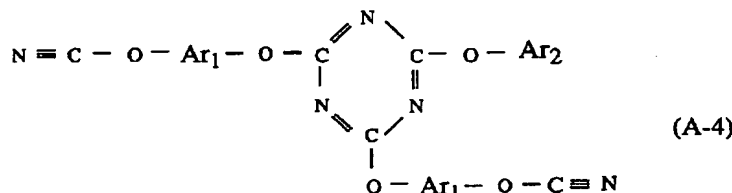


(A-2)

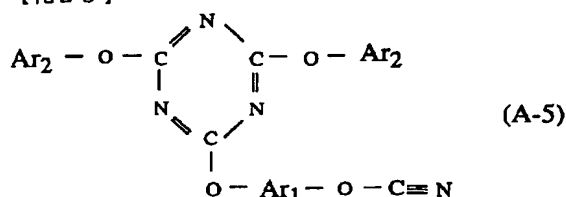
※【化21】



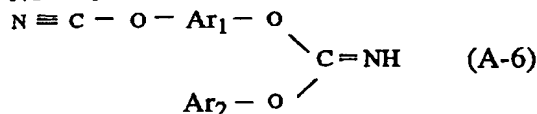
【化22】



【化23】



【化24】



【0020】本発明におけるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物は、シアネート化合物（A）の転化率を10～70%となるように反応させて得られ、シアネート化合物（A）の転化率として20～70%がより好ましい。シアネート化合物（A）の転化率が10%未満の場合、シアネート化合物（A）は結晶性が高いため、フェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物を溶剤に溶解しワニス化した際に溶剤中にシアネート化合物モノマーが再結晶する場合があるため好ましくない。また、シアネート化合物（A）の転化率が7

12

\*示す)の混合物であると考えられる。

【0018】シアネート化合物（A）を下記式（A-1）とし、フェノール化合物（B）を下記式（A-2）としたとき、上記シアネートエステルオリゴマーの3量体を式（A-3）、式（A-4）及び式（A-5）に、イミドカーボネート化変性オリゴマーを（A-6）として示す。

【0019】

【化19】

0%を超える場合は、ワニスとした時の粘度が高くなり  
30 ガラス基材等への含浸性が低下しブリブreg表面の平滑性が失われることがあったり、ゲル化時間が塗作業上問題となるまで短くなったりワニスの保存安定性（ポットライフ）が失われることがある。

【0021】本発明におけるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー（シアネート化合物（A）単量体は成分として含まれない）は、数平均分子量が380～2500となるように反応させて得られる。好ましくは、フェノール変性シアネートエステルオリゴマの数平均分子量が800～2000が望ましい。380未満では、  
40 前述同様、シアネート化合物は結晶性が高いため、本発明のフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物を溶剤に溶解しワニス化した際に溶剤中にシアネート化合物モノマーが再結晶する場合があるため好ましくなく、2500を超える場合は、ワニスとした時の粘度が高くなりガラス基材等への含浸性が低下しブリブreg表面の平滑性が失われることがあったり、ゲル化時間が塗作業上問題となるまで短くなったりワニスの保存安定性（ポットライフ）が失われるため好ましくない。

【0022】本発明において用いるエポキシ樹脂は、分子中に2個以上のエポキシ基を含有する化合物である。

このエポキシ樹脂としては一般式(ⅠⅠⅠ)で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂が特に好ましい。このエポキシ樹脂は言うまでもなく他のエポキシ樹脂と併用されてもよい。本発明で使用するエポキシ樹脂の全配合量の少なくとも15重量%を一般式(ⅠⅠⅠ)で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂とすることが好ましい。15重量%未満では著しいTg(ガラス転移温度)の低下や、吸水率が上昇する傾向があり好ましくない。

【0023】上記一般式(ⅠⅠⅠ)で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂等、これらのハロゲン化されたエポキシ樹脂などが挙げられる。樹脂の耐燃性を確保するため臭素化エポキシ樹脂を配合することが好ましい。例えば、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂や臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられ、その配合量は前記したフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物及びエポキシ樹脂の総量に対する臭素含有量が10重量%以上となるように配合することが好ましく、更に誘電特性の観点から臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂を配合することが好ましい。

【0024】本発明において用いるエポキシ樹脂の配合量は、分子中に2個以上のシアネート基を含有するシアネート類化合物(A)100重量部に対して50~300重量部とすることが好ましい。50重量部未満では吸湿時の耐熱性が悪化する傾向をしめし、300重量部を超えると誘電特性の悪化やTg(ガラス転移温度)が低下する傾向がある。

【0025】本発明における熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じ硬化促進剤が配合される。硬化促進剤は、シアネート化合物(A)とフェノール化合物(B)との反応を促進させる触媒機能を有する化合物と、エポキシ樹脂の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物を併用することが好ましい。

【0026】シアネート化合物(A)とフェノール化合物(B)との反応を促進させる触媒機能を有する化合物として有機金属塩及び有機金属錯体等がある。その配合量はシアネート化合物(A)100重量部に対して0.01~3重量部配合することが好ましく、シアネート化合物(A)とフェノール化合物(B)とを反応させて得られるフェノール変性シアネートエステルオリゴマーを合成する際に配合しても、合成後に配合してもよい。有機金属塩または有機金属錯体の金属としては、鉄、銅、

亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガン、スズ等がある。有機金属塩としては、ナフテン酸鉄、ナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸スズ、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズ、2-エチルヘキサノ酸亜鉛等があり、また、有機金属錯体としては、ジブチルスズマレエート、鉛アセチルアセトナート等が挙げられる。

【0027】エポキシ樹脂の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物としては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、イミダゾール類化合物、有機リン化合物、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩等が挙げられるが、グリシジル基の硬化反応を促進する触媒機能としてはイミダゾール化合物がもっとも良好であるのでこれを使用するのが好ましい。特に、一般式(ⅠⅣ)で表したイミダゾール類化合物が特に好ましい。エポキシ樹脂の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物の配合量はエポキシ樹脂100重量部に対して0.05~3重量部配合することが好ましい。

0.05重量部未満では触媒機能に劣り、硬化時間が長くなる傾向がある。また、3重量部を超えるとワニスやブリブregの保存安定性に劣るようになる傾向がある。両者の硬化促進剤を併用する場合、その合計は、シアネート類化合物(A)100重量部に対して0.1~5重量部とすることが好ましい。0.1重量部未満では触媒機能に劣り硬化時間が長くなる。また、5重量部を超えるとワニスやブリブregの保存安定性に劣るようになる。

【0028】前記イミダゾール類化合物としては、イミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾリン、2,4-ジメチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリンなどが挙げられ、マスク化剤としては、アクリロニトリル、フェニレンジイソシアネート、トリイジンイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、メチレンビスフェニルイソシアネート、メラミンアクリレートなどが挙げられる。

【0029】前記有機リン化合物としては、トリフェニルホスフィン等があり、ピペリジン等、前記第三級アミンとしてはジメチルベンジルアミン、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等、前記第四級アンモニウム塩としてはテトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド等がある。

【0030】本発明における熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じ酸化防止剤が配合される。酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤又は／及び硫黄有機化合物系酸化防止剤が用いられる。フェノール系酸化防止剤の具体例としては、ピロガロール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールなどのモノフェノール系や2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)などのビスフェノール系及び1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3'-5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどの高分子型フェノール系が挙げられる。フェノール系酸化防止剤の中でも、特にビスフェノール系酸化防止剤が効果の点で好ましい。硫黄有機化合物系酸化防止剤の具体例としては、ジウラリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等がある。これらの酸化防止剤は何種類かを併用してもよい。酸化防止剤はシアネート化合物(A)100重量部に対して0.1~20重量部配合することが好ましい。0.1重量部未満では絶縁特性の向上は見られず、20重量部を超えると逆に絶縁特性は低下する傾向を示す。

【0031】本発明における熱硬化性樹脂組成物には、さらに、必要に応じて充填剤、その他の添加剤を配合することができる。充填剤としては、通常、無機充填剤が好適に用いられ、具体的には溶融シリカ、ガラス、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、窒化珪素、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、チタン酸カリウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウムなどが粉末又は球形化したビーズとして用いられる。また、ウイスキー、単結晶繊維、ガラス繊維、無機系及び有機系の中空フィラーなども配合することができる。充填剤は、前記したフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物及びエポキシ樹脂の総量に対して、5~30重量%配合することが好ましい。この量が少なすぎると配合することによる効果がなく、多すぎると特に下記において説明するワニスと調製したときに充填剤の沈降や凝集が起こりやすくなる。

【0032】本発明における熱硬化性樹脂組成物は、加熱硬化させることにより誘電特性、耐熱性に優れ、且つ、低吸水性であるプリブレグ、積層体、金属箔張り積層板及び印刷配線板の製造に供せられる。そのためには、本発明における熱硬化性樹脂組成物を溶剤に溶解していったんワニスとしておくことが好ましい。

【0033】本発明の樹脂組成物をワニス化する場合、溶剤は特に制限するものではないが、ケトン系、芳香族炭化水素系、エステル系、アミド系、アルコール系等が用いられる。具体的には、ケトン系溶剤として、アセト

ン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等が、芳香族炭化水素系としては、トルエン、キシレン等が、エステル系溶剤としてはメトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチル等が、アミド系溶剤としてはN-メチルピロリドン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等が、アルコール系溶剤としてはメタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等が挙げられる。これらの溶剤は1種または2種以上を混合して用いてもよい。

【0034】プリブレグに使用される基材としては、30  $\mu\text{m}$ ~200  $\mu\text{m}$ のガラスクロスが好適に用いられる。また、プリブレグの作製は、ワニスをガラスクロスに含浸後140℃~200℃の温度で3~15分乾燥させて、Bステージ(半硬化状態)にして行われる。このときの含浸量は、ワニス固形分と基材の総量に対して、ワニス固形分が35~60重量%になるようにされることが好ましい。プリブレグは、1枚だけで又は適宜任意枚数を積層してその片面若しくは両面に金属箔を重ねて加熱加圧成形することにより金属箔張り積層板とすることができる。このときの条件としては、加熱温度が150~230℃、圧力が2~5MPaの条件とすることが好ましく、この条件に0.5~2.0時間さらすことが好ましい。上記金属箔としては銅箔、アルミ箔等が使用される。金属箔の厚さは用途にもよるが10~100  $\mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。

【0035】金属箔張り積層板の金属箔に対して回路加工を施すことにより印刷配線板とすることができる。回路加工は、例えば、金属箔表面にレジストパターンを形成後、エッチングにより不要部分の箔を除去し、レジストパターンを剥離後、ドリルにより必要なスルーホールを形成し、再度レジストパターンを形成後、スルーホールに導通させるためのメッキを施し、最後にレジストパターンを剥離することにより行うことができる。このようにして得られた印刷配線板の表面にさらに上記の金属箔張り積層板を前記したのと同様の条件で積層し、さらに、上記と同様にして回路加工して多層印刷配線板とすることができる。この場合、必ずしもスルーホールを形成する必要はなく、バイアホールを形成してもよく、両方を形成してもよい。このような多層化は必要枚数行われる。

【0036】

【作用】一般的なエポキシ樹脂の硬化反応は、エポキシ基の開環に伴い極性の高い水酸基が生成するため、低誘電率化には限界がある。また、フェノール類付加ポリブタジエンなどの炭化水素系重合体に代表される特殊な硬化剤を用いた場合、エポキシ樹脂本来の耐熱性を損ねたり、多官能フェノール樹脂等で硬化させた場合と比べガラス転移温度が低い、コスト高になるなどの問題がある。一方、低極性、剛直かつ対称性構造のトリアジン骨格を有するシアネートエステル樹脂の硬化物は低誘電率及び低誘電正接でかつ高いガラス転移温度を有するという特徴がある。しかしながら、シアネートエステル樹脂単独の硬化反応においては、シアネートエステル樹脂中のすべてのシアナト基が反応してトリアジン構造を生成するというようなことは不可能であり、硬化反応の進行に伴って反応系が流動性を失い未反応のシアナト基として系内に残存することになる。その結果、これまでは本来の硬化物より誘電率や誘電正接の高い硬化物しか得られなかった。また、シアネートエステル樹脂単独の硬化反応で得られる樹脂硬化物は硬く脆いため加工性が劣ったり極性の高いシアナト基が残存し吸水率が大きくなるため吸湿時の耐熱性に問題があった。この問題を改善するためシアネートエステル樹脂に従来のビスフェノールA、臭素化ビスフェノールA等をベースとしたエポキシ樹脂を併用する方法が図られているが、Tg（ガラス転移温度）の低下や誘電特性の悪化等の問題がある。

【0037】これに対して本発明の熱硬化性樹脂組成物はフェノール変性シアネートオリゴマー組成物とエポキシ樹脂を必須成分とすることにより、Tg（ガラス転移温度）が高く、誘電特性、耐熱性、低吸水性、絶縁信頼性、耐燃性に優れた熱硬化性樹脂組成物及びそれを用いたブリブレグ、金属張積層板、印刷配線板を得ることができる。

【0038】

【実施例】以下、具体例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0039】実施例1

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた2リットルの4つ口セパラブルフラスコにトルエン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンとp-( $\alpha$ -クミル)フェノールを表1に従って配合し、液温を120℃に保った後で反応促進剤としてナフテン酸亜鉛を表1に従い添加して4時間加熱反応(反応濃度: 70重量%)させてシアネート化合物モノマーの転化率が約55%となるようなフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物を得た。シアネート化合物モノマーの転化率は、液体クロマトグラフィー(機種: ポンプ; 日立製作所(株)製L-6200、RI検出機; L-3300、カラム: 東ソー(株)製TSK Gel-G4000H、G2000H、溶媒: THF、濃度: 1%)で確認した。数平均分子量は、やはりこの装置を用いて標準ポリスチレンの検量線

を用いて測定した。また、この時のフェノール変性シアネートエステルオリゴマー(シアネート化合物(A)単量体を含まない)の数平均分子量(Mn)は1430であった。また、上記の装置による測定によって、同時に、p-( $\alpha$ -クミル)フェノールの溶出ピークが消失していることを確認した。このフェノール変性シアネートエステルオリゴマーを室温に冷却後、エポキシ樹脂としてジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(HP-7200H、大日本インキ化学工業株式会社製商品名)と臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ESB400T、住友化学工業株式会社製商品名)を、フェノール化合物としてp-( $\alpha$ -クミル)フェノールを表1に示す配合量でメチルエチルケトンに溶解後、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛と1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールトリメリテートを、酸化防止剤としてピロガロールを表1に従って配合し、不揮発分70%のワニスを作製した。

【0040】実施例2

実施例1において、2, 2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパンをビス(3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル)メタンに、p-( $\alpha$ -クミル)フェノールをp-tert-オクチルフェノールに代えて表1に従って配合し、フェノール変性シアネートエステルオリゴマーを合成、冷却後、p-( $\alpha$ -クミル)フェノールをp-tert-オクチルフェノールに、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールトリメリテートを1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールに、ピロガロールを4, 4-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)に代えて表1に従って配合した他は実施例1と同様にしてワニスを作製した。

【0041】(実施例3) 実施例1において、ナフテン酸亜鉛をナフテン酸マンガンに代えて表1に従って配合した他は実施例1と同様にしてワニスを作製した。

【0042】比較例1

実施例1において2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンとp-( $\alpha$ -クミル)フェノールとの反応物であるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物を2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンのプレポリマ化物(Arocy B-30、旭チバ株式会社製商品名)に代えて、p-( $\alpha$ -クミル)フェノールを配合しないでワニス化した他は実施例1と同様にしてワニスを作製した。

【0043】比較例2

実施例1において2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンとp-( $\alpha$ -クミル)フェノールとの反応物であるフェノール変性シアネートエステルオリゴマー組成物をビス(3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル)メタンのプレポリマ化物(Arocy M-30、旭チバ株式会社製商品名)に代えた他は実施例1と同様にしてワニスを作製した。

## 【0044】比較例3

比較例1においてフェノール化合物としてフェノールノボラック（HP850N、日立化成工業株式会社製商品名）を表1に従って配合した他は比較例1と同様にしてワニスを作製した。

## 【0045】比較例4

比較例1において2, 2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパンのブレポリマ化物（Аrоcу B-30、旭チバ株式会社製商品名）を配合せず、エポキシ樹脂としてジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（HP7200H、大日本インク化学工業株式会社製商品名）、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ESB400T、住友化学工業株式会社製商品名）を、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂（HP850N、日立化成工業株式会社製商品名）をエポキシ樹脂のエポキシ当量と硬化剤の水酸基当量の当量比1：1の割合で配合しメチルエチルケトンに溶解して、2-メチルイミダゾール、4, 4'-チオビス-（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）を表1に従って配合して不揮発分70%のワニスを作製した。

【0046】実施例1～3及び比較例1～4のワニスを0.2mm厚のガラス布（坪量210g/m<sup>2</sup>）に含浸し160℃で5分間乾燥してブリブレグを得た。このブリブレグ4枚と上下に厚み18μmの銅箔を積層し、170℃、2.45MPaの条件で1時間プレス成形し銅張積層板を製造した。次いで、銅張積層板の銅をエッチングにより除去した後、積層板の試験片を得た。評価はワニスについて粘度、積層板についてはガラス転移温度

（Tg）、誘電率、はんだ耐熱性、吸水率、耐電食性、耐燃性を評価した。評価結果を表2に示した。

【0047】なお、評価方法は、下記のようにして行った。

粘度：配合1日後のワニス約1.4mlをE型粘度計により25℃にて測定した。

ガラス転移温度（Tg）：熱機械分析法（TMA法）により測定した。

誘電特性：ノイマン製広帯域誘電特性測定装置（間隙変化法）により評価した。

はんだ耐熱性：50mm×50mmにカットした試験片をプレッシャークッカーにより121℃、0.22MPaの条件で3h吸湿処理した後、260℃のはんだ浴に20秒間浸漬し試験片の状態を目視により観察し、ふくれ、ミーズリングのないものを○、ミーズリングの発生したものを△、フクレの発生したものを×とした。

吸水率：50mm×50mmにカットした試験片をプレッシャークッカーにより121℃、0.22MPaの条件で3h吸湿処理し、吸湿処理前後の重量差より吸水率を算出した。

耐電食性：スルーホール穴壁間隔を350μmとしたテストパターンを用いて、各試料について400穴の絶縁抵抗を経時的に測定した。試験条件は、85℃、90%RH雰囲気中100V印加して行い、導通破壊が発生するまでの時間を測定した。

耐燃性：UL94垂直試験法に準拠して評価した。

【0048】

【表1】

単位：重量部

表1 項 目 配 合

項 目	配 合	実施例				比較例			
		1	2	3		1	2	3	4
フェノール変性 シアネートエステル ポリマー 組成物	シアネートエステル樹脂	100	—	100		—	—	—	—
	ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-シアトフェニル)エーテル	—	100	—		—	—	—	—
	フェノール化合物	1.5	—	2.0		—	—	—	—
	p-(α-ナフチル)フェノール	—	1.5	—		—	—	—	—
硬化促進剤	p-tert-ブチルフェノール	0.02	0.02	—		—	—	—	—
	ナフチルフェノール	—	—	0.015		—	—	—	—
	ナフチルフェノール	—	—	—		—	—	—	—
	Arocy B-30	—	—	—		100	—	—	—
ワニス	シアネートエステル樹脂	—	—	—		—	—	—	—
	IA*樹脂	—	—	—		—	—	—	—
	DER331L	—	—	—		—	—	—	—
	HP7200H	50	70	95		50	—	—	50
フェノール化合物	ESB400T	230	50	55		230	—	—	230
	p-(α-ナフチル)フェノール	10	—	5		—	—	—	—
	p-tert-ブチルフェノール	—	10	—		—	—	—	—
	HP850N	—	—	—		—	—	—	—
硬化促進剤	ナフチルフェノール	0.5	0.5	—		0.5	0.5	0.5	—
	ナフチルフェノール	—	—	0.5		—	—	—	—
	2MZ-CMS	1	—	0.5		1	—	—	—
	2P2-CMS	—	1	—		—	—	—	—
酸化防止剤	2MZ	—	—	—		—	—	—	—
	ヒンナール	2	—	5		—	—	—	—
酸化防止剤	4,4'-チピス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル)	—	5	—		—	—	—	5

【0049】

\* \* 【表2】

表2 評価結果

	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
ワニス粘度(cp)	50	62	68	45	50	55	80
比誘電率(1MHz)	3.9	3.7	3.8	4.2	4.1	—	4.8
ガラス転移温度(℃)	185	200	195	185	190	—	150
はんだ耐熱性	○	○	○	△	○	—	○
吸水率(%)	0.4	0.4	0.4	0.6	0.7	—	0.8
導通破壊までの時間(h)	>500	>500	>500	300	300	—	>500
耐熱性(UL-94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	—	V-0

【0050】表2より、比較例1はシアネートエステル 50 樹脂をフェノール変性せず、酸化防止剤を配合していな

い積層板であり、未反応のシアナト基の残存による影響と思われる誘電特性やんだ耐熱性及び、耐電食性が本発明の実施例1～3に比べ劣る。比較例2は比較例1と同様にシアネートエステル樹脂をフェノール変性せず、さらにエポキシ樹脂にビスフェノールA型エポキシ樹脂のみ配合したものであり誘電特性、ガラス転移温度(Tg)、吸水率、耐燃性が、実施例1～3に比べ劣る。比較例3はフェノール化合物にフェノールノボラック樹脂を配合した場合で、この系は配合1日後にゲル化した。比較例4はシアネートエステル樹脂を用いない積層板 10  
で、比誘電率が高くなりまた、ガラス転移温度(Tg)\*

\*が低くなる。これらの比較例に対し、本発明である実施例1～3はガラス転移温度(Tg)、比誘電率、耐熱性、吸水率、耐燃性、耐電食性に優れていることがわかる。

【0051】

【発明の効果】本発明の熱硬化性樹脂組成物はガラス転移温度(Tg)、誘電特性、耐熱性、絶縁特性に優れ且つ、低吸水性であることから、コンピュータ用途を始めとする耐熱性、誘電特性、絶縁特性等を特に必要とする印刷配線板用樹脂として好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 藤本 大輔  
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社総合研究所内  
(72)発明者 高野 希  
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4F072 AA07 AB09 AB28 AB29 AD11  
AD23 AF15 AG03 AG16 AG19  
AH02 AK05 AK14 AL13  
4J002 CD00W CD02W CD04W CD05W  
CD06W CD12W CD12X EG087  
EJ018 EJ028 EJ038 EJ048  
EN027 EN136 ET006 EU077  
EU117 EU186 EV018 EW137  
EZ057 FD010 FD078 FD157  
GQ00 GQ05  
5E346 AA05 AA06 AA12 AA15 BB01  
CC02 CC08 CC09 CC31 DD02  
DD12 EE02 EE09 EE13 HH01